

PRODUCTION OF SPHERICAL ANION EXCHANGE RESIN

Patent Number: JP58037017
Publication date: 1983-03-04
Inventor(s): KADOI YASUHIKO
Applicant(s):: NIPPON KAYAKU KK
Requested Patent: ☐ JP58037017
Application Number: JP19810134033 19810828
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F226/04
EC Classification:
Equivalents: JP1612897C, JP2041528B

Abstract

PURPOSE: To obtain the titled resin having a narrow particle diameter distribution and high exchange capacity in high yields, by copolymerizing two diallylammonium-type monomers by using a copolymer of two hydrophilic and hydrophobic vinyl monomers as a dispersant.

CONSTITUTION: A mixture containing 0.1-10wt% at least one hydrophilic group- containing vinyl monomer and at least one specified hydrophilic vinyl monomer capable of forming a copolymer having good solubility in the hereafter-mentioned organic solvents is radical-polymerized. Then the titled ion exchange resin is prepared by suspending an aqueous solution of a mixture containing a dialkyldiallylammonium chloride, wherein the alkyl groups may contain a hydroxyl substituent, and a compound containing at least two diallylammonium groups in the same molecule, in a water-insoluble organic solvent in the presence of a dispersant comprising the above-produced copolymer, and then subjecting the suspension to a copolymerization reaction.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 特 許 公 報 (B2)

平2-41528

⑪ Int. Cl.³

C 08 F 226/04
B 01 J 41/14
C 08 F 2/20

識別記号

MNQ

Z

MB J

庁内整理番号

8620-4 J

8017-4 G

7107-4 J

⑫ 公告 平成2年(1990)9月18日

発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 球状陰イオン交換樹脂の製造法

⑭ 特 願 昭56-134033

⑮ 公 開 昭58-37017

⑯ 出 願 昭56(1981)8月28日

⑰ 昭58(1983)3月4日

⑱ 発 明 者 角 井 康 彦 群馬県前橋市下川町53-5
⑲ 出 願 人 日本化学株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦
㉑ 審 査 官 橋 本 栄 和
㉒ 参 考 文 献 特開 昭56-135501 (JP, A)

1

2

㉓ 特許請求の範囲

1 ジアルキルジアリルアンモニウムクロライド
(但し、アルキル基はヒドロキシル基で置換されていてもよい)と、
2 ジアリルアンモニウム基を同一分子内に少なくとも2個以上含む化合物、または、バラ(又はメタ)ビニルフェニルメチルアンモニウム基を同一分子内に少なくとも2個以上含む化合物、または、これらの混合物
を含む水溶液を、水に不溶性の有機溶媒中に懸濁させて、共重合体を製造する際に、
3 親水性基を有するビニルモノマーの1種又は2種以上を0.1~10重量%と、
4 ビニルモノマー3と共重合可能で、かつそのポリマーが該有機溶媒に良溶解性を有する疎水性ビニルモノマーの1種又は2種以上
との混合物をラジカル重合させて得られ、かつ該有機溶媒に十分に溶解しうる共重合体を分散剤として使用することを特徴とする球状陰イオン交換樹脂の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、球状陰イオン交換樹脂の製造法に関する。

イオン交換樹脂を用いるイオン交換技術が、広く用いられる理由の1つは、簡単な操作であるカラム処理で、その目的が達成されることにある。その操作を、実用上可能にするためには、イオン

交換樹脂が球状形態であることが必要条件である。

球状陰イオン交換樹脂の製造方法に関しては、種々の方法が提案されているが、高分子基体の製造原料から分類すれば、次の4種類に大別できる。即ち、①m-フェニレンジアミン系樹脂、②エピクロルヒドリン系樹脂、③(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド系樹脂、④スチレン系樹脂である。また、重合反応形態から分類すれば、前二者は縮合系であり、後二者は付加重合系である。現在、縮合系の樹脂が用いられることが少ない理由のつは、球状化する処法が、付加重合系に比べて効率の悪いことがその原因となつている。また比較的多く用いられる(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド系樹脂は、その加水分解性のため、使用条件が限定されている。スチレンとジビニルベンゼンを、水中で分散剤を用いて懸濁重合により球状粒子とし、次にルイス酸触媒を用いて、クロルメチルエーテルでクロルメチル化し、更に、アミン等を反応させて、陰イオン交換樹脂としているスチレン系樹脂は、クロルメチル化剤の毒性や、高分子反応であるという製造工程上の問題がある。

前述した樹脂以外の陰イオン交換樹脂としては、米国特許2687382では、例えばテトラアリルアンモニウムブロマイドをギ酸アミド中で、トープチルハイドロパーオキサイドで75℃にて20時間

3

重合することによつて、76%の収率で、陰イオン交換樹脂を得ている。しかし、この特許の実施例では、最高の収率を示した例でも高々83%であり、長い重合時間を必要とする。なお、形状は、いわゆる破砕品であり、実用的には、問題がある。

本発明者は、球状の陰イオン交換樹脂の製造法に関して、鋭意検討を重ねた結果、

- (1) ジアルキルジアリルアンモニウムクロライド (但し、アルキル基はヒドロキシル基で置換されていてもよい) と、
- (2) ジアリルアンモニウム基を同一分子内に少なくとも2個以上含む化合物、または、パラ (又はメタ) ビニルフェニルメチルアンモニウム基を同一分子内に少なくとも2個以上含む化合物、または、これらの混合物を含む水溶液を、水に不溶性の有機溶媒中に懸濁させて、共重合体を製造する際に、
- (3) 親水性基を有するビニルモノマーの1種又は2種以上を0.1~10重量%と、
- (4) ビニルモノマー(3)と共重合可能で、かつそのポリマーが該有機溶媒に良溶解性を有する疎水性ビニルモノマーの1種又は2種以上との混合物をラジカル重合させて得られ、かつ該有機溶媒に十分に溶解しうる共重合体を分散剤として使用することを特徴とする球状の陰イオン交換樹脂の製造法を見出した。

本発明によれば、粒径分布の少ない、真球状の高交換容量の陰イオン交換樹脂が高収率で製造出来る。

本発明の方法によつて製造される陰イオン交換樹脂を構成する主な単量体を挙げると、次のとおりである。ジアルキルジアリルアンモニウムクロライドとしては、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジエチルジアリルアンモニウムクロライド、メチル-β-ヒドロキシエチルジアリルアンモニウムクロライド等が挙げられる。ジアリルアンモニウム基を同一分子内に少なくとも2個以上含む化合物としては、N, N'-テトラアリルピペラジニウムジクロライド、N, N'-ジメチル-N, N'-テトラアリル-2-ブテン-1, 4-ジアンモニウムジクロライド等が挙げられる。

パラ (又はメタ) ビニルフェニルメチルアンモ

4

ニウム基を同一分子内に少なくとも2個以上含む化合物としては、N, N'-ジ (パラ (又はメタ) ビニルフェニルメチル) エチレンジアンモニウムジクロライド、N, N'-ジ (パラ (又はメタ) ビニルフェニルメチル) プロピレンジアンモニウムジクロライド等が挙げられる。

モノマー(2)の使用量はモノマー(1)とモノマー(2)の総重量に対し5~60重量%となるようにするのが好ましいが特に限定されない。

これらのモノマーは水溶液にして重合させるが、その濃度は特に限定されないが、好ましくは50~75重量%である。

本発明で用いる分散剤は、親水性基を有するビニルモノマー(3)と疎水性ビニルモノマー(4)の共重合体であるが、親水性基を有するビニルモノマー(3)としては、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、スルホン酸基、ヒドロキシル基などを有するビニルモノマー、例えば、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、(メタ) アクリアミド、N-ビニルピロリドン、(メタ) アクリル酸アミノアルキルエステル、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等が、またビニルモノマー(3)と共重合しうる疎水性ビニルモノマー(4)としては、スチレン、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどが使用出来、これらの種類と量の選択は、用いる有機溶媒の種類によつて異なるが、例えば、似たものは似たものに溶けるという一般則に従えばよい。これらビニルモノマー(4)の中で、有機溶媒への溶解性の調節の容易性から、(メタ) アクリル酸の炭素数1から12のアルキルエステルが特に好ましい。ビニルモノマー(3)は0.1~10重量%共重合しているが、好ましくは、0.1~6重量%である。また、この分散剤ポリマーの重合度は、用いる有機溶媒への良溶解性が保たれる範囲で、高めれば、高い程良好な分散性を示す。

本発明で用いる分散剤は、有機溶媒に十分に溶解しうるもの、即ち有機溶媒に良溶解性のものであるが、この本発明で用いる分散剤は、本発明の水溶性ビニルモノマーの油中水滴型の逆相懸濁重合の重合温度より50℃低い温度でも、使用する有機溶媒に溶解しうるものが好ましい。特に好ましい分散剤は、本発明の重合を行なう場合の重合温度より100℃低い温度でも使用する有機溶媒に溶

解しうるものである。(但し前記50℃又は100℃低い温度では該有機溶媒が凝固する場合は、その凝固点以上の温度で溶解しうるものである。)

本発明で用いる分散剤ポリマーの合成法は、溶液重合法、乳化重合法、懸濁(順相)重合法などの一般的な方法のどれでも可能であるが、高重合度のポリマーを得やすい乳化重合法、懸濁重合法が特に適している。また、重合時に用いる重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸アンモニウム等の単独、又は還元剤を併用するレッドックス系が使用可能である。

本発明での分散剤の使用量は、モノマー水溶液に対して、好ましくは0.001~1重量%、特に好ましくは、0.005~0.5重量%である。

本発明に用いる有機溶媒としては、一般に、疎水性溶媒と言われているものなら、どのような溶媒も使用出来るが、代表的なものとしては、芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなど、脂肪族炭化水素としては、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、シクロヘキサンなど、ハロゲン化炭化水素としては、塩化物が一般的であり、トリ又はテトラクロルエチレン、トリ又はテトラクロルエタン、四塩化炭素、モノ又はジクロルベンゼンなどがある。これら、溶媒は単独で用いてもよく、又、二種以上の混合溶媒として用いてもよい。

本発明で陰イオン交換樹脂を製造する場合、重合開始剤は、重合温度でフリーラジカルを生成するものなら何でも使用できる。例えば、過硫酸アンモニウム基、過硫酸カリウム、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチルニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、4,4'-アゾビス-4-シアノペンタン酸などが使用できるが、好ましくは、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩である。

本発明の重合は次のように行なうことができる。

すでに重合開始剤を添加してあるモノマー水溶液を、分散剤ポリマーを好ましくは0.001~1重量%、特に好ましくは、0.005~0.5重量%(対モノマー水溶液)溶解した有機溶媒中に、攪拌しながら分散させる。ここで分散相のモノマー水溶液

と連続相の有機溶媒との使用割合は特に限定されないが、水溶液の分散比が約60%以下であるのが好ましい。

それぞれの成分の加える順序は厳密でなく、ここで記載の順と異なってもよい。

攪拌の回転数は、所望する粒径に応じて決める。

次に反応系の雰囲気室を置換し、所定の重合温度まで昇温させる。この温度は、使用する分散剤ポリマーの溶解性が保たれる範囲であれば特に限定されない。

重合完了後、冷却し、ろ別して球状重合体を得る。必要があれば、用いた有機溶媒と共沸させて重合物から脱水もできる。

次に参考例及び実施例により本発明を説明する。

本発明での陰イオン交換樹脂の性能評価は、高分子学会高分子実験学編集委員会編、高分子実験学第7巻「機能性高分子」(共立出版株式会社発行)25頁の中性塩分解容量測定法によった。

参考例 1

(分散剤ポリマーの合成)

容量500mlのセパラブルフラスコ中に蒸留水30mlとポリオキシエチレン(*n*=30)オクチルフェニルエーテル2.0gからなる水溶液を入れ、雰囲気室を窒素ガスで置換しながら重合温度40℃まで昇温する。次いで、ポリオキシエチレン(*n*=30)オクチルフェニルエーテル8g及びラウリル硫酸ソーダ0.2g、蒸留水70gからなる水溶液と、アクリル酸3g(モノマー中2.9%)、アクリル酸2-エチルヘキシル60g(モノマー中58.3%)、スチレン40部(モノマー中38.8%)からなるモノマー混合液103g及び、重合開始剤の過硫酸アンモニウム0.125g(対モノマー0.12%)とからなるモノマーブレエマルジョンの10%をフラスコ中に添加し、次いで酸性亜硫酸ソーダ0.075gと蒸留水30mlからなる還元剤水溶液の10%を添加する。重合が始まり、一時的な発熱が収まった後に、それぞれ残りの90%のモノマーブレエマルジョンと還元剤水溶液を同時に、4時間にわたって滴下重合させる。その後、重合系を90℃に昇温し、1時間そのまま保持して室温まで冷却する。なお、重合中は、絶えず少量の窒素を流しながら攪拌を続ける。得られたポリマーエマルジョンは固型分43%であつ

7

た。ここで得れた分散剤ポリマーは、トルエン、キシレン、テトラ又はトリクロロエチレン等に10℃で十分溶解した。

参考例 2

(分散剤ポリマーの合成)

ジメチルアミノエチルメタクリレート2g(モノマー中1.9%)、アクリル酸 2-エチルヘキシル100g(モノマー中98.1%)を用い、その他は参考例1と同様にして重合を行なった。得られた分散剤ポリマーはn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、トルエン、キシレン、テトラ又はトリクロロエチレン、クロルベンゼン等に0℃で十分溶解した。

参考例 3

(分散剤ポリマーの合成)

アクリル酸3g(モノマー中2.9%)、アクリル酸 2-エチルヘキシル40g(モノマー中38.8%)、メタクリル酸イソブチル60g(モノマー中58.3%)を用い、その他は参考例1と同様にして重合を行なった。得られた分散剤ポリマーは、n-ヘプタン/テトラクロロエチレン(=6/4容量比)混合物、トルエン、キシレン、テトラ又はトリクロロエチレン等に0℃で十分溶解した。

参考例 4

(分散剤ポリマーの合成)

N-ビニルピロリドン2g(モノマー中1.9%)、アクリル酸 2-エチルヘキシル60g(モノマー中58.8%)、メタクリル酸イソブチル40g(モノマー中39.3%)を用い重合法は参考例1と同じである。得られた分散剤ポリマーはトルエン、キシレン、テトラ又はトリクロロエチレン、キシレン/テトラクロロエチレン(=7/3容量比)混合物に5℃で溶解した。

参考例 5

(分散剤ポリマーの合成)

塩化ナトリウム2.37部、ポリアクリル酸ソーダ0.052g(対モノマー0.05%)と蒸留水235gからなる水溶液を二枚の邪魔板のついた500mlのセパラルフラスコに入れ、窒素ガスで雰囲気置換しながら60℃まで昇温する。次いで攪拌羽根の回転数を350~400rpmにして、ジメチルアミノエチルメタクリレート3g(モノマー中2.9%)、スチレン60g(モノマー中58.3%)、メタクリル酸イソブチル40部(モノマー中38.8%)からなるモノマー混

8

合液103gに重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.258g(対モノマー0.25%)を溶かした溶液を加える。モノマーを加えて約1時間でフラスコ内温度は、最高62~63℃に達する。その後4時間反応させ、室温まで冷却し、濾過、乾燥する。得られたポリマー粒子(分散剤)は、0.2~1.0mmの球状粒子であり、トルエン、キシレン、テトラ又はトリクロロエチレン、クロルベンゼン、n-ヘプタン/テトラクロロエチレン(=6/4容量比)混合物などに5℃で十分溶解した。

実施例 1

(陰イオン交換樹脂の製造)

2枚の邪魔板を取付けた500mlの丸底セパラルフラスコに、トルエン180mlと、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド54g、N, N'-ジメチル-N, N'-テトラアリル-2-ブテン-1, 4-ジアンモニウムジクロライド24g、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩0.39gを含み、pH6.0の水溶液120gを、仕込んだ。攪拌翼の回転数を180r.p.m.に設定し、参考例1で合成したポリマーエマルジョン0.56gを加える。次に、雰囲気窒素ガスで置換する。約30分後に均一な分散系になる。浴温を50℃に昇温する。2時間後60℃に昇温し、更に2時間後70℃に昇温する。更に80℃で2時間重合反応を行なった後、冷却し、濾過により球状重合体を得た。アセトン300mlで洗浄した後、十分に水洗した。収量は91%、平均粒径は0.35mmであつた。得られた陰イオン交換樹脂の中性塩分解容量は、5.1meq/gであつた。

実施例 2

(陰イオン交換樹脂の製造)

2枚の邪魔板を取付けた500mlの丸底セパラルフラスコに、n-ヘプタン195mlと、ジエチルジアリルアンモニウムクロライド50g、N, N'-ジ(バラ(メタ)ビニルフェニルメチル)エチレンジアンモニウムジクロライド12g(バラ体40%、メタ体60%の混合物)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩0.33gを含み、pH6.5の水溶液105gを、仕込んだ。攪拌翼の回転数を250r.p.m.に設定し、参考例2で合成したポリマーエマルジョン1.0gを加える。次に雰囲気窒素ガスで置換する。約30分後に均一な分散系になる。

浴温を45℃に昇温する。2時間後55℃に昇温し、更に2時間後70℃に昇温する。更に80℃で2時間重合反応を行なった後、冷却し、濾過により球状重合体を得た。アセトン300mlで洗浄した後、十分に水洗した。収量は95%、平均粒径は0.23mmであつた。得られた陰イオン交換樹脂の中性塩分解容量は4.3meq/gであつた。

実施例 3

(陰イオン交換樹脂の製造)

2枚の邪魔板を取付けた500mlの丸底セパラブルフラスコに、キシレン200mlとメチルーβ-ヒドロキシエチルジアリルアンモニウムクロライド60g、N, N'-ジ(バラ(メタ)ビニルフェニルメチル)プロピレンジアンモニウムジクロライド10g(バラ体40%、メタ体60%の混合物)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩0.50gを含みpH6.0の水溶液100gを、仕込んだ。攪拌翼の回転数を170r.p.m.に設定し、参考例3で合成したポリマーエマルジョン0.23gを加える。次に雰囲気を窒素ガスで置換する。約30分後に均一な分散系になる。浴温を45℃に昇温する。2時間後55℃に昇温し、更に2時間後70℃に昇温する。更に80℃で2時間重合反応を行なった後、冷却し、濾過により球状重合体を得た。アセトン300mlで洗浄した後、十分に水洗した。収量は90%、平均粒径は0.36mmであつた。得られた陰イオン交換樹脂の中性塩分解容量は4.5meq/gであつた。

実施例 4

(陰イオン交換樹脂の製造)

2枚の邪魔板を取付けた500mlの丸底セパラブルフラスコに、キシレン/テトラクロロエチレン(=7/3容量比)混合物210mlと、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド32g、N, N'-テトラアリルピペラジニウムクロライド22g、2,

2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩0.45gを含み、pH6.5の水溶液90gを仕込んだ。攪拌翼の回転数を150r.p.m.に設定し、参考例4で合成したポリマーエマルジョン0.84gを加える。次に雰囲気を窒素ガスで置換する。約30分後に均一な分散系になる。浴温を50℃に昇温する。2時間後60℃に昇温し、更に2時間後70℃に昇温する。更に80℃で2時間重合反応を行なった後、冷却し、濾過により球状重合体を得た。アセトン300mlで洗浄した後、十分に水洗した。収量は90%、平均粒径は0.40mmであつた。得られた陰イオン交換樹脂の中性塩分解容量は、4.8meq/gであつた。

実施例 5

(陰イオン交換樹脂の製造)

2枚の邪魔板を取付けた500mlの丸底セパラブルフラスコに、n-ヘプタン/テトラクロロエチレン(=6/4容量比)混合物180ml、参考例5で合成したポリマー粒子0.12gを仕込んだ。ポリマー粒子が溶解したことを確認後、ジエチルジアリルアンモニウムクロライド39g、N, N'-ジメチルーN, N'-テトラアリル-2-ブテン-1, 4-ジアンモニウムジクロライド39g、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩0.39gを含みpH6.5の水溶液120gをフラスコに仕込んだ。攪拌翼の回転数を140r.p.m.に設定し、雰囲気を窒素ガスで置換する。約20分後に均一な分散系になる。浴温を50℃に昇温する。2時間後60℃に昇温し、更に2時間後70℃に昇温する。更に80℃で2時間重合反応を行なった後、冷却し、濾過により球状重合体を得た。アセトン300mlで洗浄した後、十分に水洗した。収量は93%、平均粒径は0.43mmであつた。得られた陰イオン交換樹脂の中性塩分解容量は、4.0meq/gであつた。